

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-319292

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 2003-112272 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 17.04.2003 (72)Inventor : SEKIZAWA YOSHIFUMI

MORITA AKIRA

NISHIDE HIROYUKI

KOYAIZU KENICHI

SHINTO HOKYO

(54) FUEL CELL CATHODE AND SOLID POLYMER FUEL CELL PROVIDED WITH IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode having excellent electrode characteristic to oxygen reduction reaction, and a solid polymer fuel cell provided with it capable of providing a high battery output.

SOLUTION: This fuel cell cathode comprises a catalyst layer consisting of a catalyst carrier conductor and a polymer electrolyte, wherein an oxygen adsorbent is present in the catalyst layer. A high oxygen concentration in the vicinity of an electrode can be realized by the presence of the oxygen adsorbent in the catalyst layer of the fuel cell cathode, and a further high power generating performance can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The cathode for fuel cells which is a cathode for fuel cells which has the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized by oxygen adsorbent existing in said catalyst bed.

[Claim 2]

The cathode for fuel cells which is a cathode for fuel cells which has the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized by oxygen adsorbent being further supported by said catalyst support conductor.

[Claim 3]

The cathode for fuel cells according to claim 1 or 2 with which said oxygen adsorbent is characterized by being a tetra-phenyl porphyrinatocobalt (II)-benzyl imidazole (CoPTT/BIm).

[Claim 4]

The cathode for fuel cells characterized by said catalyst bed containing further the conductor with which the front face was embellished with the hyperoxia selectivity polymer in the cathode for fuel cells given in any of claims 1-3 they are.

[Claim 5]

The cathode for fuel cells characterized by embellishing the front face of said catalyst support conductor with a hyperoxia selectivity polymer further in the cathode for fuel cells given in any of claims 1-3 they are.

[Claim 6]

The polymer electrolyte fuel cell which is a polymer electrolyte fuel cell which has the polyelectrolyte film arranged between an anode, a cathode, and said anode and said cathode, and is characterized by having a cathode for fuel cells given in any of claims 1-5 they are as said cathode.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the polymer electrolyte fuel cell equipped with the cathode for fuel cells, and this.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Since the formation of small lightweight is easy for the polymer electrolyte fuel cell which has the polyelectrolyte film, the utilization as migration cars, such as an electric vehicle, a power source of a small cogeneration system, etc. is expected. However, since operating temperature is comparatively low and the exhaust heat cannot use a polymer electrolyte fuel cell effectively for auxiliary machinery power etc. easily, for the utilization, the engine performance which can obtain high generating efficiency and high power density under the high actuation condition of the utilization factor of anode reaction gas (pure hydrogen etc.) and the utilization factor of cathode reaction gas (air etc.) is demanded.

[0003]

The anode of a polymer electrolyte fuel cell and the electrode reaction in each catalyst bed of a cathode advance in the three-phase zone (henceforth a reaction site) to which each reactant gas, a catalyst, and fluorine-containing ion exchange resin (electrolyte) exist in coincidence. Therefore, in the polymer electrolyte fuel cell, conventionally, catalysts, such as a metal catalyst or metal support catalysts (for example, metal support carbon which supported metal catalysts, such as platinum, to carbon black support with a big specific surface area), are covered with the polyelectrolyte film, congener, or fluorine-containing ion exchange resin of a different kind, it is used as a component of a catalyst bed, and increase-ization of the reaction site concerned is attained by performing three-dimension-ization of the reaction site in the so-called catalyst bed.

[0004]

The perfluorocarbon polymer (henceforth a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer) with which ion conductivity which is represented by "Nafion" by Du Pont etc. has a stable sulfonic group chemically under oxidization and reducing atmosphere highly as fluorine-containing ion exchange resin which covers the above-mentioned catalyst is used.

[0005]

However, while the fluorine-containing ion exchange resin contained in the catalyst bed of the conventional cathode was excellent in ion conductivity and chemical stability, since the oxygen gas permeability in resin was inadequate, it was difficult for the oxygen permeability in a catalyst bed to become inadequate, and for the overvoltage of the oxygen reduction reaction in a cathode to become large, and to acquire the high electrode characteristic.

[0006]

On the other hand, in the following patent reference 1, the solid-state macromolecule form fuel cell aiming at reduction of the overvoltage of a cathode is proposed by mixing a fluorine-containing ether compound to the fluorine-containing ion exchange resin which covers a catalyst, and making the oxygen permeability in the catalyst bed of a cathode increase to it.

[0007]

However, even if it is a solid-state macromolecule form fuel cell given in the patent reference 1, the oxygen permeability in the catalyst bed of a cathode is inadequate, the overvoltage of a cathode cannot fully be reduced, and the endurance of the catalyst bed of a cathode is inadequate, and there is a problem that a battery life is short. Since the fluorine-containing ether compound made desirable is an oil-like low molecular weight compound, this dissolves in produced water gradually during a generation of electrical energy, or it accompanies to it, and this is desorbed from fluorine-containing ion exchange resin, and is further considered to be because for it to be discharged from a catalyst bed with generation water.

[0008]

Then, raising the electrode characteristic especially in a cathode is indicated by making the electrode catalyst bed of a fuel cell contain the high molecular compound which has high oxygen permeability in the following patent reference 2, and does not have an ion exchange group substantially.

[0009]

On the other hand, the hemoglobin contained in blood is excellent in the capacity which combines oxygen. For example, 1g hemoglobin combines 1.34ml oxygen under 37 degrees C and the conditions of atmospheric pressure. And although the above-mentioned hemoglobin combines oxygen about 100% in the high place of oxygen tension, once a partial pressure falls and oxygen begins to carry out desorption, it has the property of emitting oxygen quickly.

[0010]

Then, it is possible to manufacture artificially the oxygen adsorbent containing the metal complex which considers specific and reversible association as oxygen which imitated the above-mentioned hemoglobin, and some are reported. The solution of the oxygen transporter which contains in the following patent reference 3 the metal complex which considers specific and reversible association as oxygen By hydrophobicity, and the dispersion liquid distributed in the medium with the slow dissolution rate of a carbon dioxide While preparing the gas diffusion electrode which film-izes, considers as oxygen permselective membrane, and uses oxygen as an active material along with an air introduction hole into the cell container which has the air introduction hole which leads to the open air The cell which made the above-mentioned oxygen permselective membrane intervene between this gas diffusion electrode and an air introduction hole is indicated.

[0011]

[Patent reference 1]

JP,11-354129,A

[Patent reference 2]

JP,2002-252001,A

[Patent reference 3]

JP,8-173775,A

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

If it mixes with catalyst support carbon and an electrolyte to catalyst creation time and oxygen transparency resin is formed in it, since oxygen transparency resin will distribute in an electrode like the patent reference 2, if generation water increases in number, drawing oxygen near the catalyst front face will become is hard to be performed. That is, it is a problem that the wastewater path of generation water and the diffusion path of oxygen are in the same location. In the interior of an electrode, electrode reaction advances to the site to which the reactant gas called a three-phase zone, a catalyst, and an electrolyte meet. Supply of the oxygen to a three-phase zone is made into one important topic. Although the effectiveness of a reaction is raised by the patent reference 2 by mixing physically a high polymer and a high electrolyte, and catalyst of an oxygen transmission coefficient, it is the three-phase zone which oxygen actually needs, and it cannot make a high oxygen permeability polymer exist intensively near the three-phase zone in mere physical mixing. For the reason, even if it uses a high oxygen transparency ingredient, the capacity cannot be demonstrated more than enough. It can be said that the electrode reaction of the approach against the idea of being carried out in a three-phase zone is not enough after all.

[0013]

Moreover, by the cell which made oxygen permselective membrane intervene between a gas

diffusion electrode and an air introduction hole, not the thing that makes a direct catalyst diffuse oxygen but the catalytic activity was not only fully able to be raised like the patent reference 3.

[0014]

This invention is made in view of the technical problem which the above-mentioned conventional technique has, and aims at offering the polymer electrolyte fuel cell which can obtain the high cell output equipped with the cathode and this which have the outstanding electrode characteristic over an oxygen reduction reaction.

[0015]

[Means for Solving the Problem]

this invention person resulted that the above-mentioned technical problem was solved in header this invention by securing the path which can diffuse an oxygen molecule on carbon using a specific ingredient.

[0016]

That is, it is the cathode for fuel cells which this invention is a cathode for fuel cells which has the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized [1st] by oxygen adsorbent existing in said catalyst bed.

[0017]

Since oxygen adsorbent exists near the conductor with which the catalyst is supported and the diffusion path of an oxygen molecule is secured by the oxygen adsorbent located near the catalyst to a catalyst front face, the cathode of this invention can make concentration of the reactant gas near [in a catalyst bed] the reaction site higher than before. Consequently, the exchange current density in electrode reaction can be increased, and an oxygen overvoltage can be reduced. That is, the high electrode characteristic can be acquired. If it is especially used as a cathode of a polymer electrolyte fuel cell, since the overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode can be reduced effectively, the electrode characteristic of a cathode can be raised. Especially lack of oxygen gas can maintain the high electrode characteristic also during prolonged operation by this invention, although it is generated while a fuel cell operates.

[0018]

Moreover, in the fuel cell which uses air for an oxidizer, existence of nitrogen can cause [of an electrode] reaction control. By using the oxygen adsorbent supported with this invention near the catalyst, diffusion of nitrogen gas can be controlled, a high oxygen density [/ near the electrode] can be realized, and the higher generation-of-electrical-energy engine performance can be obtained.

[0019]

It is the cathode for fuel cells which this invention is a cathode for fuel cells which has the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized [2nd] by oxygen adsorbent being further supported by said catalyst support conductor.

[0020]

Since oxygen adsorbent is supported further and the diffusion path of an oxygen molecule is secured like the 1st this invention of the above by the oxygen adsorbent located near the catalyst to a catalyst front face while the catalyst is supported by the conductor, the cathode of this invention can make concentration of the reactant gas near [in a catalyst bed] the reaction site higher than before.

[0021]

The oxygen adsorption ingredient used by this invention is an ingredient containing the metal complex which has the function which combines with oxygen specifically and reversibly, and various ingredients are known. These can be used in this invention.

[0022]

As an example of the metal complex used for an oxygen adsorption ingredient, complexes, such as cobalt of the compound which uses elements other than nitrogen, such as Schiff base compound; amino acid; amine system compound; sulfur, oxygen, and ****, as a coordination atom, iron, manganese, palladium, and a rhodium, etc. are raised, for example. 3-methoxy salcomine as a Schiff base compound, especially bis(salicylaldehyde) ethylene diimine cobalt (II) [common-name salcomines], 5-methoxy salcomine, 3-methyl salcomine, etc. are used suitably especially. Or the cobalt complex of a histidine or ammonia is also used suitably again.

[0023]

More specifically, the cobalt complex which has an alkyl imidazole or an alkyl pyridine as 5, 10, 15, 20-tetra-aryl porphin, and an axial ligand as a cobalt atom and a large annular ligand as a central metal is mentioned. Here, as for a cobalt atom, it is desirable that a valence is III ** from I **. As for a large annular ligand, it is desirable that the aryl groups of 5, 10, 15, and a 20-tetra-aryl porphyrin are a phenyl group, o-PIBARU amide phenyl group, a pentafluorophenyl radical, p-sulfonate phenyl group, p-methoxyphenyl radical, p-tolyl group, a mesityl radical, 4-pyridyl radical, and a 1-methyl-4-pyridyl radical, and that whose aryl groups are a phenyl group and o-PIBARU amide phenyl group is [among these] suitable for it. An alkyl imidazole or an alkyl pyridine is N-benzyl imidazole, N-methyl imidazole, 2-methylimidazole, N-lauryl imidazole, Pori (N-vinyl imidazole), Pori (N-vinyl imidazole-KO-octyl MEKUKURI rate), 4-benzyl pyridine, and Pori (4 1 vinylpyridine-cove chill methacrylate), and an alkyl imidazole or an alkyl pyridine 150 degrees C or more has [an axial ligand] the desirable boiling point. That whose axial ligand is N-benzyl imidazole or Pori (N-vinyl imidazole-KO-octyl methacrylate) is [among these] suitable.

[0024]

If the above-mentioned metal complex is used together with an axial ligand, its function as an oxygen adsorption ingredient will improve further. As this axial ligand, although not limited to this, an imidazole, an amine, a pyridine, etc. are raised, for example. A metal complex and an axial ligand are blended so that it may become equimolar.

In the above-mentioned oxygen adsorbent, a tetra-phenyl porphyrinatocobalt (II)-benzyl imidazole (CoPTT/BI_m) is illustrated preferably.

[0025]

As a solvent for dissolving the above-mentioned oxygen adsorption ingredient, each various solvent which may dissolve an oxygen adsorption ingredient is usable. As this solvent, although not limited to this, the solvent of the hydrophilic property of aprotic polar solvents, such as polyhydric-alcohol; dimethyl sulfoxide (DMSO), such as lower alcohol; ethylene glycol, such as a water; methanol, ethanol, and isopropanol, and a diethylene glycol, and a diethyl formamide (DEF), etc. is raised, for example.

In this invention, it is desirable that they are carbon powder or a fibrous carbon material as a conductor with which a catalyst and an oxygen adsorption ingredient are supported by the front face.

[0026]

Said catalyst bed is the cathode for fuel cells with which this invention is the cathode for fuel cells of the 1st and 2nd this inventions of the above which have the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and a front face is further characterized [3rd] by including the conductor embellished with the hyperoxia selectivity polymer.

[0027]

Moreover, it is the cathode for fuel cells which this invention is the cathode for fuel cells of the 1st and 2nd this inventions of the above which have the catalyst bed which consists of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and is characterized [4th] by embellishing the front face of said catalyst support conductor with a hyperoxia selectivity polymer further.

[0028]

Since the conductor with which the front face was embellished with the hyperoxia selectivity polymer is mixed and the diffusion path of an oxygen molecule is secured to a catalyst front face with the conductor with which the front face was embellished with the hyperoxia selectivity polymer, the cathode of this invention can make concentration of the reactant gas near [in a catalyst bed] the reaction site higher than before. Consequently, the exchange current density in electrode reaction can be increased, and an oxygen overvoltage can be reduced. That is, the high electrode characteristic can be acquired. If it is especially used as a cathode of a polymer electrolyte fuel cell, since the overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode can be reduced effectively, the electrode characteristic of a cathode can be raised. Especially lack of oxygen gas can maintain the high electrode characteristic also during prolonged operation by this invention, although it is generated while a fuel cell operates.

[0029]

Moreover, in the fuel cell which uses air for an oxidizer, existence of nitrogen can cause [of an

electrode] reaction control. In this invention, by using the conductor with which the front face was embellished with the hyperoxia selectivity polymer into an electrode catalyst bed, diffusion of nitrogen gas can be controlled, a high oxygen density [/ near the electrode] can be realized, and the higher generation-of-electrical-energy engine performance can be obtained.

[0030]

moreover, the pore which has contributed to the oxygen gas diffusion in a catalyst bed since the hyperoxia selectivity polymer which embellishes the conductor front face functions also as a water repellent agent -- humidification -- service water and produced water can pile up and generating of the flooding by which pore will be blockaded can be prevented effectively.

[0031]

Furthermore, to aquosity solvents, such as water and alcohol, since the hyperoxia selectivity polymer in this invention is substantially insoluble, it is desorbed from a conductor front face during long-term actuation, and it can fully prevent generating of the fault of being discharged from a catalyst bed. Consequently, the gas diffusion electrode of this invention becomes possible [it being stabilized and acquiring the high electrode characteristic over a long period of time,].

[0032]

It is the polymer which often penetrates oxygen gas alternatively compared with the hyperoxia selectivity polymer used by this invention in other gas. A hyperoxia selectivity polymer is the polymer ingredient which can also call it an oxygen enrichment polymer and can perform absorption and emission of oxygen reversibly [the fall of an oxygen density is accepted in the following experiments, and]. The carbon which carried out surface preparation by the various polymers used as a sample is prepared, it is the addition front of this surface-preparation carbon, and after addition, and the oxygen density in air is measured. That to which an oxygen density falls after addition is a hyperoxia selectivity polymer.

[0033]

Thus, while making near and an oxygen adsorption ingredient exist with a catalytic activity point, by making a hyperoxia selectivity polymer exist further, the above-mentioned oxygen gas diffusion path can be secured, and the oxygen density in a catalytic activity point can be raised more.

[0034]

Moreover, it is the polymer electrolyte fuel cell which this invention is a polymer electrolyte fuel cell which has the polyelectrolyte film arranged between an anode, a cathode, and an anode and a cathode, and is characterized [4th] by having the above-mentioned cathode as a cathode.

[0035]

Thus, it becomes possible to constitute the polymer electrolyte fuel cell which has a high cell output by having the cathode of this invention which has the outstanding electrode characteristic over the oxygen reduction reaction described previously. Moreover, since it excels in endurance while the cathode of this invention can fully prevent generating of flooding as stated previously, the polymer electrolyte fuel cell of this invention equipped with this becomes possible [it being stabilized and obtaining a high cell output over a long period of time,].

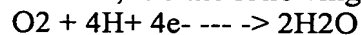
[0036]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the suitable operation gestalt of the polymer electrolyte fuel cell equipped with the cathode of this invention and this is explained to a detail.

[0037]

The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the conventional cathode is shown in drawing 1 . It is drawing 1 (a) at the time of reaction initiation, or the time when an output is low, and since oxygen is seldom needed, supply of oxygen is maintained by the usual diffusion near the catalyst. That is, the oxygen molecule diffused near the catalyst performs the reaction of a proton, an electron, and the following chemical formula, and generates a water molecule.



[0038]

Drawing 1 (b) is a time of an output becoming large, and consumes a lot of oxygen. For the reason, the oxygen tension near the catalyst falls extremely. For reacting, it could not but wait to spread the following oxygen and the fall of a generation-of-electrical-energy property is caused.

[0039]

The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the cathode of this invention is shown in drawing 2. Near the conductive carbon with which the catalyst was supported, the tetra-phenyl porphyrinatocobalt (II)-benzyl imidazole (CoPTT/BIm) which is an oxygen adsorption ingredient exists (supported with drawing 2 on the same conductive carbon). Since an oxygen molecule is efficiently spread by making CoPTT/BIm into a path, oxygen does not run short on a catalyst in the time of high power.

[0040]

Electrode reaction advances to the site to which the reactant gas called a three-phase zone, a catalyst, and an electrolyte meet. Supply of the oxygen to a three-phase zone is made into one important topic. When the output of a cell is made high, a lot of oxygen is needed for a reaction, and if there is no oxygen near the catalyst, a generation-of-electrical-energy property will fall rapidly. Although it is the format of supplying high-concentration oxygen, in a Prior art, since an actual reaction is performed by the three-phase zone (a near catalyst) as shown in drawing 1, if oxygen is not supplied here, the capacity cannot be demonstrated more than enough. Although the oxygen demand on the front face of a catalyst rises when an output is raised especially, the diffusion rate of oxygen which reaches a catalyst front face hardly changes from the exterior. When the output rate of the oxygen on a certain front face of a catalyst more than fixed exceeds the speed of supply of the oxygen on the front face of a catalyst for the reason, a generation-of-electrical-energy property falls by ***** near the catalyst. On the other hand, as shown in drawing 2, in this invention, the fall of the generation-of-electrical-energy property by ***** near the catalyst is prevented by raising the speed of supply of the oxygen on the front face of a catalyst.

[0041]

Although the cathode of the polymer electrolyte fuel cell of this invention is equipped with a catalyst bed, it is desirable to consist of a catalyst bed and a gaseous diffusion layer which adjoins this catalyst bed and is arranged. As a component of a gaseous diffusion layer, the porous body (for example, a carbon cross and carbon paper) which has electronic conduction nature is used, for example.

[0042]

The oxygen adsorption ingredient exists in the catalyst bed of a cathode, and improvement in the electrode reaction rate of the cathode by reducing the overvoltage to the oxygen reduction reaction in a cathode is achieved.

[0043]

Here, as for the weight average molecular weight of the viewpoint of supposing substantially that it is insoluble to aqueous solvents, such as water and alcohol, to an oxygen adsorption ingredient, it is desirable that it is 1000-3 million, and it is more desirable that it is 20000-1 million. In a long-term generation of electrical energy, it may drop out that the weight average molecular weight of an oxygen adsorption ingredient is less than 1000 of an electrode. On the other hand, if the weight average molecular weight of an oxygen adsorption ingredient exceeds 3 million, it will be hard coming to dissolve in a solvent, and the producing method will be restricted in the case of electrode production.

[0044]

Moreover, as for the content of the oxygen adsorption ingredient contained in the catalyst bed, it is desirable that it is 0.01 to 30 mass % to the total amount of a catalyst support conductor and a polyelectrolyte, and it is more desirable that it is 0.01 to 20 mass %. Here, the inclination it to become difficult to fully reduce an oxygen overvoltage [as opposed to / that the content of an oxygen adsorption ingredient is under 0.01 mass % / an oxygen reduction reaction] becomes large. On the other hand, if the content of an oxygen adsorption ingredient exceeds 30 mass %, in order that the reaction sites which the content of the fluorine-containing ion exchange resin contained in a catalyst bed falls relatively, consequently function effectively in a catalyst bed may decrease in number, it becomes difficult to acquire the high electrode characteristic.

[0045]

Although especially the catalyst included in the catalyst support conductor of the cathode of this invention is not limited, platinum or a platinum alloy is desirable. Furthermore, as for the catalyst

contained in a catalyst support conductor, being supported by the support of electrical conductivity is desirable. Although especially this support is not limited, the carbon ingredient more than 200m²/g has a desirable specific surface area. For example, carbon black, activated carbon, etc. are used preferably.

[0046]

Moreover, as a polyelectrolyte contained in the catalyst bed of this invention, fluorine-containing ion exchange resin is desirable, and it is desirable especially that it is a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer. A sulfonic acid type perfluorocarbon polymer enables stable and prompt proton conduction chemically in a cathode for a long period of time.

[0047]

Moreover, as for AR of the polyelectrolyte contained in the catalyst bed of this invention, it is desirable that it is 0.3-1.5meq./g. When AR of a polyelectrolyte becomes under 0.3meq(s)/g, in order that reaction sites may decrease in number remarkably, there is an inclination it to become difficult to obtain sufficient cell output. On the other hand, if AR of a polyelectrolyte exceeds 1.5meq(s)/g, it will increase, the gaseous diffusion nature or wastewater nature in a catalyst bed will fall, and flooding will become easy to generate the consistency of the ion exchange group of a polyelectrolyte. As for AR of the polyelectrolyte contained in the catalyst bed, it is more desirable from the same viewpoint as the above that it is 0.5-1.5meq./g.

[0048]

Moreover, if the thickness of the catalyst bed of the cathode of this invention is equivalent to the usual gas diffusion electrode, it is good, it is desirable that it is 1-100 micrometers, and it is more desirable that it is 3-50 micrometers.

[0049]

The catalyst bed contains in this invention further the conductor with which the front face was embellished with the hyperoxia selectivity polymer, or the mode by which the front face of a catalyst support conductor is embellished with the hyperoxia selectivity polymer is also contained in it. Thus, improvement in the electrode reaction rate of the cathode by reducing the overvoltage to the oxygen reduction reaction in a cathode is achieved by making a hyperoxia selectivity polymer exist.

[0050]

Here, like the above-mentioned oxygen adsorbent, as for the weight average molecular weight of the viewpoint of supposing substantially that it is insoluble to aqueous solvents, such as water and alcohol, to a hyperoxia selectivity polymer, it is desirable that it is 1000-3 million, and it is more desirable that it is 20000-1 million. In a long-term generation of electrical energy, it may drop out that the weight average molecular weight of a hyperoxia selectivity polymer is less than 1000 of an electrode. On the other hand, if the weight average molecular weight of a hyperoxia selectivity polymer exceeds 3 million, it will be hard coming to dissolve in a solvent, and the producing method will be restricted in the case of electrode production.

[0051]

As an example of a hyperoxia selectivity polymer, methacrylic-acid-3-[tris (trimethylsilyloxy) silyl] propyl and thermosetting silicone are mentioned preferably.

[0052]

In a polymer electrolyte fuel cell, since the overvoltage of the oxygen reduction reaction of a cathode is very large as compared with the overvoltage of the hydro acid-ized reaction of an anode, it is usually effective to make the oxygen density near [in the catalyst bed of a cathode] the reaction site increase as mentioned above, to use the reaction site concerned effectively, and to raise the electrode characteristic of a cathode, when raising the output characteristics of a cell.

On the other hand, especially the configuration of an anode is not limited, for example, may have the configuration of a well-known gas diffusion electrode.

[0053]

Moreover, the polyelectrolyte film used for the polymer electrolyte fuel cell of this invention will not be limited especially if it is the ion exchange membrane which shows good ion conductivity under a damp or wet condition. The perfluorocarbon polymer which has the perfluorocarbon polymer which has a sulfonic group, polysulphone resin, a phosphonic acid radical, or a carboxylic-acid radical as solid-state polymeric materials which constitute the polyelectrolyte film, for example can be used.

Especially, a sulfonic acid type perfluorocarbon polymer is desirable. And this polyelectrolyte film may consist of the same resin as the fluorine-containing ion exchange resin contained in a catalyst bed, and may consist of different resin.

[0054]

The catalyst bed of the cathode of this invention can produce beforehand a catalyst, the thing which made the oxygen adsorption ingredient support, and a polyelectrolyte using the coating liquid dissolved or distributed to the solvent or the dispersion medium to a conductor. Or a catalyst support conductor, a polyelectrolyte, and an oxygen adsorption ingredient can produce using the coating liquid dissolved or distributed to a solvent or a dispersion medium. As the solvent used here or a dispersion medium, alcohol, fluorine-containing alcohol, the fluorine-containing ether, etc. can be used, for example. And a catalyst bed is formed by carrying out coating of the coating liquid to the carbon cross used as an ion exchange membrane or a gaseous diffusion layer etc. Moreover, coating of the above-mentioned coating liquid is carried out to the base material prepared separately, a coating layer is formed, and a catalyst bed can be formed on ion exchange membrane also by imprinting this on ion exchange membrane.

[0055]

Here, when a catalyst bed is formed on a gaseous diffusion layer, it is desirable to join a catalyst bed and ion exchange membrane by the pasting-up method, hot pressing, etc. Moreover, although a cathode may be constituted only from a catalyst bed when a catalyst bed is formed on ion exchange membrane, a catalyst bed is adjoined further, a gaseous diffusion layer is arranged, and it is good also as a cathode.

[0056]

The separator with which the passage of gas was usually formed is arranged, the gas which contains hydrogen in an anode in the passage concerned, and the gas which contains oxygen in a cathode are supplied to the outside of a cathode, and a polymer electrolyte fuel cell is constituted.

[0057]

[Example]

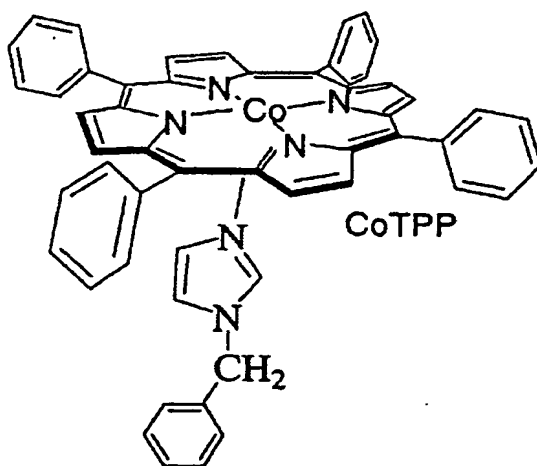
Hereafter, an example and the example of a comparison are given and the cathode and polymer electrolyte fuel cell of this invention are explained in detail.

[0058]

Usually, a Pt/C catalyst is used for a cathode as an electrode catalyst (example of a comparison). It experimented on this this time by embellishing the high Co-PTT complex (mixture of cobalt (II)-5, 10 and 15, a 20-tetra-phenyl porphyrin, and N-benzyl imidazole: the following chemical formula) of selectivity as oxygen selective adsorption material (example).

[0059]

[Formula 1]



[0060]

Cobalt (II) -5, 10 and 15, 20-tetra-phenyl porphyrin 0.78mg, and N-benzyl imidazole 0.65mg are dissolved in tetrahydrofuran 0.134g, and it is electrode catalyst Pt/C. 1.74mg was added and it agitated for 30 minutes. The obtained dispersion liquid are dropped on a rotation disk, and it covers with a 5wt%Nafion solution (a brand name and Aldrich), and is 0.1M. In the HClO₄ solution, bubbling of Ar, air, or O₂ was carried out, and it was evaluated.

[0061]

[A result and consideration]

To Table 1, it is 0.1M about various gas. Bubbling is carried out in HClO₄ solution and the open-circuit voltage of each catalyst acquired on that occasion is shown.

[0062]

[Table 1]

	アルゴン	空気	純酸素
P t / C 触媒	0 . 5 5	0 . 6 7	0 . 6 9
P t / C 触媒と C o P T T / B I m	0 . 5 8	0 . 6 9	0 . 7 5

(単位 : V)

[0063]

From the result of Table 1, open-circuit voltage [made / to use together and support a Pt/C catalyst and CoPTT/BIm rather than a Pt/C catalyst / higher] was obtained. Open-circuit voltage shows such a higher numeric value that oxygen tension is generally high. It is expected that the oxygen tension near the electrode is increasing under the effect of oxygen which stuck to CoPTT/BIm from this.

[0064]

Next, bubbling of the oxygen was carried out and it evaluated about the reduction activity of oxygen. Tafel obtained by drawing 3 Plot is shown. Drawing 3 shows the exchange current density in each potential, and shows such high oxygen reduction activity (that it is in the right-hand side of a graph) such that it flows mostly. The current value of many [direction / of the catalyst which embellished CoPTT/BIm] is acquired from drawing, and excelling in the reduction activity of oxygen was shown.

[0065]

It is possible that it is in the condition that the oxygen which the path (2) which oxygen once sticks to CoPTT/BIm in addition to the path (1) which CoPTT/BIm exists near the Pt if it guesses from the above result, not only adsorbing oxygen but conventional oxygen sticks to Pt directly, and reacts, moves to Pt, and reacts existed, and stuck to CoPTT/BIm is easier to be returned.

[0066]

[Effect of the Invention]

According to this invention, as explained above, when oxygen adsorbent existed in the catalyst bed of the cathode for fuel cells, the high oxygen density [/ near the electrode] was able to be realized, and the higher generation-of-electrical-energy engine performance was able to be obtained.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the conventional cathode is shown. It is drawing 1 (a) at the time of reaction initiation, or the time when an output is low, and drawing 1 (b) is a time of an output becoming large.

[Drawing 2] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the cathode of this invention is shown.

[Drawing 3] The exchange current density in each potential of an example and the example of a comparison is shown.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the conventional cathode is shown. It is drawing 1 (a) at the time of reaction initiation, or the time when an output is low, and drawing 1 (b) is a time of an output becoming large.

[Drawing 2] The conceptual diagram of the catalyst electrode reaction in the cathode of this invention is shown.

[Drawing 3] The exchange current density in each potential of an example and the example of a comparison is shown.

[Translation done.]

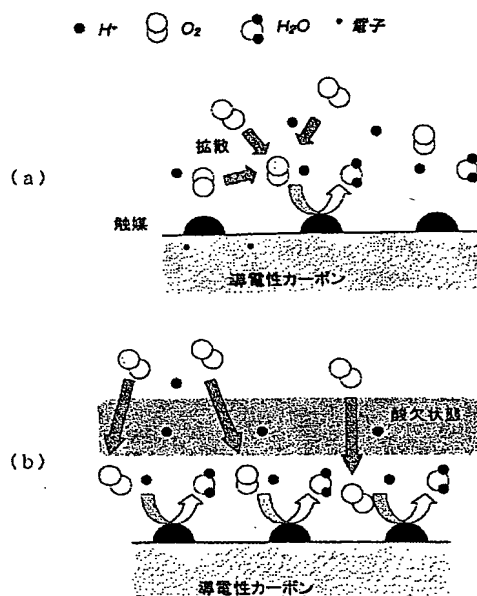
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

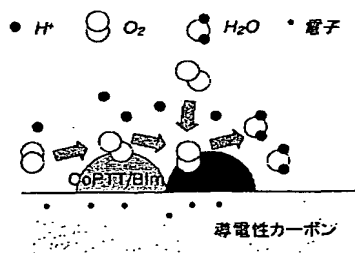
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

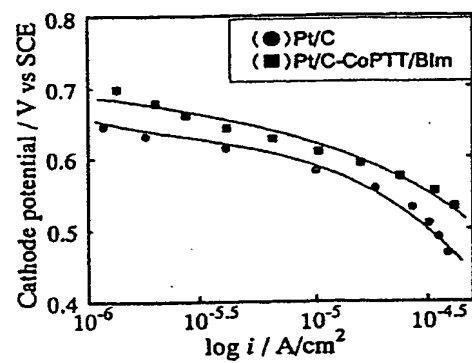
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-319292

(43)Date of publication of application : 11.11.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
H01M 8/10

(21)Application number : 2003-112272

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 17.04.2003

(72)Inventor : SEKIZAWA YOSHIFUMI
MORITA AKIRA
NISHIDE HIROYUKI
KOYAIZU KENICHI
SHINTO HOKYO

(54) FUEL CELL CATHODE AND SOLID POLYMER FUEL CELL PROVIDED WITH IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cathode having excellent electrode characteristic to oxygen reduction reaction, and a solid polymer fuel cell provided with it capable of providing a high battery output.

SOLUTION: This fuel cell cathode comprises a catalyst layer consisting of a catalyst carrier conductor and a polymer electrolyte, wherein an oxygen adsorbent is present in the catalyst layer. A high oxygen concentration in the vicinity of an electrode can be realized by the presence of the oxygen adsorbent in the catalyst layer of the fuel cell cathode, and a further high power generating performance can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-319292

(P2004-319292A)

(43) 公開日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

H 01 M 4/86

H 01 M 4/86

B

5 H 01 8

H 01 M 8/10

H 01 M 8/10

5 H 02 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-112272 (P2003-112272)

(22) 出願日 平成15年4月17日(2003.4.17)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔

(74) 代理人 100102576

弁理士 渡辺 敏章

(74) 代理人 100103931

弁理士 関口 鶴彦

(72) 発明者 関澤 好史

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 森田 亮

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

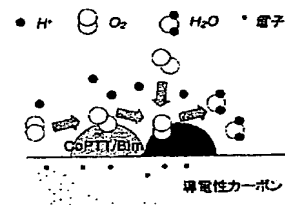
(54) 【発明の名称】 燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒層に酸素吸着体が存在していることを特徴とする燃料電池用カソード。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒層に酸素吸着体が存在していることを特徴とする燃料電池用カソード。

【請求項 2】

触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電体には酸素吸着体がさらに担持されていることを特徴とする燃料電池用カソード。

【請求項 3】

前記酸素吸着体が、テトラフェニルポルフィリナトコバルト (I I) -ベンジルイミダゾール (C o P T T / B I m) であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池用カソード。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の燃料電池用カソードにおいて、さらに前記触媒層が、表面が高酸素選択性ポリマーで修飾された導電体を含むことを特徴とする燃料電池用カソード。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の燃料電池用カソードにおいて、さらに前記触媒担持導電体の表面が高酸素選択性ポリマーで修飾されたことを特徴とする燃料電池用カソード。

【請求項 6】

アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、前記カソードとして請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の燃料電池用カソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、燃料電池用カソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

高分子電解質膜を有する固体高分子型燃料電池は、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。しかし、固体高分子型燃料電池は作動温度が比較的低くその排熱が補機動力などに有効利用しにくいと、その実用化のためにはアノード反応ガス（純水素等）の利用効率及びカソード反応ガス（空気等）の利用効率の高い作動条件下において、高い発電効率及び高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0003】

固体高分子型燃料電池のアノード及びカソードの各触媒層内における電極反応は、各反応ガスと、触媒と、含フッ素イオン交換樹脂（電解質）とが同時に存在する三相界面（以下、反応サイトという）において進行する。そのため、固体高分子型燃料電池においては、従来より、金属触媒又は金属担持触媒（例えば、比表面積の大きなカーボンブラック担体に白金等の金属触媒を担持した金属担持カーボン等）等の触媒を高分子電解質膜と同種或いは異種の含フッ素イオン交換樹脂で被覆して触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの 3 次元化を行なうことにより当該反応サイトの増大化が図られている。

【0004】

上記の触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂としては、デュポン社製「ナフィオン」等に代表されるようなイオン導電性が高くかつ、酸化及び還元雰囲気下において化学的に安定なスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体（以下、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体という）が使用されている。

【0005】

しかし、従来のカソードの触媒層に含まれている含フッ素イオン交換樹脂はイオン伝導性と化学的安定性に優れている反面、樹脂内の酸素ガス透過性が不十分であるため、触媒層内の酸素透過性が不十分となり、カソードにおける酸素還元反応の過電圧が大きくなり、高い電極特性を得ることが困難となっていた。

【0006】

これに対して、下記特許文献1においては、触媒を被覆する含フッ素イオン交換樹脂に含フッ素エーテル化合物を混合してカソードの触媒層内の酸素透過性を増加させることによりカソードの過電圧の低減を図った固体高分子形燃料電池が提案されている。

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の固体高分子形燃料電池であっても、カソードの触媒層内の酸素透過性が不十分であり、カソードの過電圧を十分に低減できておらず、また、カソードの触媒層の耐久性が不十分であり、電池寿命が短いという問題がある。これは、好ましいとされる含フッ素エーテル化合物が油状の低分子化合物であるため、発電中においてこれが反応生成水に徐々に溶解するか、それに同伴して含フッ素イオン交換樹脂から脱離し、更に、生成水とともに触媒層から排出されてしまうからであると考えられる。

【0008】

そこで、下記特許文献2には、高い酸素透過性を有しかつ実質的にイオン交換基を有しない高分子化合物を燃料電池の電極触媒層に含有させることにより、特にカソードにおける電極特性を向上させることが開示されている。

【0009】

一方、血液中に含まれるヘモグロ빈は、酸素を結合する能力にすぐれている。例えば、1gのヘモグロ빈は、37℃、大気圧の条件下で、1.34mlの酸素を結合する。しかも、上記ヘモグロ빈は、酸素分圧の高いところでは酸素をほぼ100%結合するが、分圧が低下して一旦、酸素が脱着しはじめると、急速に酸素を放出するという特性を有している。

【0010】

そこで、上記ヘモグロ빈を模した、酸素と特異的かつ可逆的な結合をする金属錯体を含む酸素吸着体を人工的に製造することが考えられ幾つか報告されている。下記特許文献3には、酸素と特異的かつ可逆的な結合をする金属錯体を含む酸素輸送担体の溶液を、疎水性でかつ二酸化炭素の溶解速度の遅い媒質中に分散させた分散液を、膜化して酸素選択透過膜とし、外気に通じる空気取り入れ孔を有する電池容器内に、空気取り入れ孔に沿って、酸素を活物質とするガス拡散電極を設けるとともに、このガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、上記の酸素選択透過膜を介在させた電池が開示されている。

【0011】

【特許文献1】

特開平11-354129号公報

【特許文献2】

特開2002-252001号公報

【特許文献3】

特開平8-173775号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

特許文献2のように、触媒作成時に酸素透過樹脂を触媒担持カーボンと電解質と混合して形成すると、酸素透過樹脂が電極中に分散するため、生成水が増えると酸素を触媒表面近傍に導くことが行われにくくなる。つまり、生成水の排水経路と酸素の拡散経路が同じ場所にあることが問題である。電極内部に於いて、電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。特許文献2では、酸素透過係数の高いポリマーと電解質と触媒とを物理的に混合することにより、反応の効率を上げているが、実際に酸素が必要とするのは三相界面であり、単なる物理的混合では三相界面近傍に集中的に高い酸素透過性ポリマー

を存在させることはできない。その為、高い酸素透過材料を用いてもその能力を十二分に発揮させることができない。結局、電極反応は三相界面において行われるという考えに対するアプローチが十分でないといえる。

【0013】

また、特許文献3のように、単にガス拡散電極と空気取り入れ孔との間に、酸素選択透過膜を介在させた電池では、直接触媒に酸素を拡散させるものではなく、その触媒活性を十分に高めることができなかった。

【0014】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、酸素還元反応に対する優れた電極特性を有するカソード及びこれを備えた高い電池出力を得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。 10

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、特定の材料を用いて、カーボン上に酸素分子が拡散できる経路を確保することにより、上記課題が解決することを見出し本発明に至った。

【0016】

即ち、第1に、本発明は、触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒層には酸素吸着体が存在することを特徴とする燃料電池用カソードである。

【0017】

本発明のカソードは、触媒が担持されている導電体の近傍に、酸素吸着体が存在するので、触媒表面へ酸素分子の拡散経路が、触媒近傍に位置する酸素吸着体によって確保されるため、触媒層内の反応サイト近傍の反応ガスの濃度を従来よりも高くすることが可能である。その結果、電極反応における交換電流密度を増大させることができ、酸素過電圧を低減できる。すなわち、高い電極特性を得ることができる。特に、固体高分子型燃料電池のカソードとして使用すれば、カソードの酸素還元反応の過電圧を効果的に低減させることができるので、カソードの電極特性を向上させることができる。酸素ガスの不足は、特に、燃料電池が運転中に生じるが、本発明により、長時間の運転中も高い電極特性を維持することが出来る。 20

【0018】

また、空気を酸化剤に用いる燃料電池では窒素の存在が電極の反応抑制の原因となり得る。本発明では触媒の近傍に担持された酸素吸着体を用いることにより、窒素ガスの拡散を抑制し、電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができる。 30

【0019】

第2に、本発明は、触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する燃料電池用カソードであって、前記触媒担持導電体には酸素吸着体がさらに担持されていることを特徴とする燃料電池用カソードである。

【0020】

本発明のカソードは、導電体に触媒が担持されていると同時に、酸素吸着体がさらに担持されているので、上記第1の本発明と同様に、触媒表面へ酸素分子の拡散経路が、触媒近傍に位置する酸素吸着体によって確保されるため、触媒層内の反応サイト近傍の反応ガスの濃度を従来よりも高くすることが可能である。 40

【0021】

本発明で用いる酸素吸着材料とは、酸素と特異的かつ可逆的に結合をする機能を有する金属錯体を含む材料であり、種々の材料が知られている。本発明では、これらを使用することができる。

【0022】

酸素吸着材料に用いられる金属錯体の具体例としては、例えば、シッフ塩基化合物；アミノ酸類；アミン系化合物；いおう、酸素、りん等の、窒素以外の元素を配位原子とする化 50

合物の、コバルト、鉄、マンガン、パラジウム、ロジウム等の錯体等があげられる。中でもシッフ塩基化合物、特にビス（サリチルアルデヒド）エチレンジイミンコバルト（I I）類〔通称サルコミン類〕としての、3-メトキシサルコミン、5-メトキシサルコミン、3-メチルサルコミン等が好適に使用される。あるいはまたヒスチジンやアンモニアのコバルト錯体も好適に使用される。

【0023】

より具体的には、中心金属としてコバルト原子、大環状配位子として5, 10, 15, 20-テトラアリールポルフィン、軸配位子としてアルキルイミダゾールまたはアルキルピリジンを有するコバルト錯体が挙げられる。ここで、コバルト原子は、原子価がI 価からI I I 価であることが好ましい。大環状配位子は、5, 10, 15, 20-テトラアリールポルフィリンのアリール基が、フェニル基、o-ピバルアミドフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、p-スルホナトフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-トリル基、メシチル基、4-ピリジル基、1-メチル-4-ピリジル基であることが好ましく、これらのうち、アリール基がフェニル基及びo-ピバルアミドフェニル基であるものが好適である。軸配位子は、アルキルイミダゾールまたはアルキルピリジンが、N-ベンジルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、N-ラウリルイミダゾール、ポリ（N-ビニルイミダゾール）、ポリ（N-ビニルイミダゾール-*co*-オクチルメタクリレート）、4-ベンジルピリジン、ポリ（4-ビニルピリジン-*co*-ブチルメタクリレート）であり、且つ沸点が150℃以上のアルキルイミダゾールまたはアルキルピリジンが好ましい。これらのうち、軸配位子がN-ベンジルイミダゾールまたはポリ（N-ビニルイミダゾール-*co*-オクチルメタクリレート）であるものが好適である。

【0024】

上記金属錯体は、軸配位子と併用すると、酸素吸着材料としての機能がより一層向上する。かかる軸配位子としては、これに限定されないが、例えばイミダゾール、アミン、ピリジンなどがあげられる。金属錯体と軸配位子とは、等モルとなるように配合される。上記酸素吸着体の中で、テトラフェニルポルフィリナトコバルト（I I）-ベンジルイミダゾール（C o P T T / B I m）が好ましく例示される。

【0025】

上記酸素吸着材料を溶解するための溶媒としては、酸素吸着材料を溶解しうる、種々の溶媒がいずれも使用可能である。かかる溶媒としては、これに限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール類；ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジエチルホルムアミド（DEF）等の非プロトン性極性溶媒などの親水性の溶媒があげられる。

本発明においては、表面に触媒と酸素吸着材料が担持される導電体として、カーボン粉末または繊維状炭素材料であることが好ましい。

【0026】

第3に、本発明は、触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する上記第1及び第2の本発明の燃料電池用カソードであって、更に前記触媒層が、表面が高酸素選択性ポリマーで修飾された導電体を含むことを特徴とする燃料電池用カソードである。

【0027】

また、第4に、本発明は、触媒担持導電体と、高分子電解質とからなる触媒層を有する上記第1及び第2の本発明の燃料電池用カソードであって、更に前記触媒担持導電体の表面が高酸素選択性ポリマーで修飾されたことを特徴とする燃料電池用カソードである。

【0028】

本発明のカソードは、表面が高酸素選択性ポリマーで修飾された導電体が混合されているので、触媒表面へ酸素分子の拡散経路が、表面が高酸素選択性ポリマーで修飾された導電体によって確保されるため、触媒層内の反応サイト近傍の反応ガスの濃度を従来よりも高くすることが可能である。その結果、電極反応における交換電流密度を増大させることができ、酸素過電圧を低減できる。すなわち、高い電極特性を得ることができる。特に、固

体高分子型燃料電池のカソードとして使用すれば、カソードの酸素還元反応の過電圧を効果的に低減させることができるので、カソードの電極特性を向上させることができる。酸素ガスの不足は、特に、燃料電池が運転中に生じるが、本発明により、長時間の運転中も高い電極特性を維持することが出来る。

【0029】

また、空気を酸化剤に用いる燃料電池では窒素の存在が電極の反応抑制の原因となり得る。本発明では電極触媒層内に表面が高酸素選択性ポリマーで修飾された導電体を用いることにより、窒素ガスの拡散を抑制し、電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができる。

【0030】

また、導電体表面を修飾している高酸素選択性ポリマーは撥水化剤としても機能するので、触媒層内の酸素ガス拡散に寄与している細孔に加湿用水や反応生成水が滞留し、細孔が閉塞されてしまうフラッディングの発生を効果的に防止することができる。

【0031】

更に、本発明における高酸素選択性ポリマーは、水、アルコール等の水性溶媒に対して実質的に不溶であるので、長期作動中において導電体表面から脱離し、触媒層から排出されてしまうといった不具合の発生を十分に防止することができる。その結果、本発明のガス拡散電極は高い電極特性を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

【0032】

本発明で用いる高酸素選択性ポリマーとは、他のガスに比べて酸素ガスを選択的によく透過するポリマーである。高酸素選択性ポリマーは、酸素富化ポリマーとも言えるものであり、下記のような実験で酸素濃度の低下が認められ、且つ可逆的に酸素の吸収及び放出を行うことのできるポリマー材料である。試料となる種々のポリマーで表面処理したカーボンを用意し、空気中の酸素濃度を、該表面処理カーボンの添加前と添加後で測定する。添加後に酸素濃度が低下するものが高酸素選択性ポリマーである。

【0033】

このように、触媒活性点により近く、酸素吸着材料を存在させるとともに、更に高酸素選択性ポリマーを存在させることによって、前述の酸素ガス拡散経路を確保し、触媒活性点での酸素濃度をより高めることができる。

【0034】

また、第4に、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、カソードとして前述のカソードを備えることを特徴とする固体高分子型燃料電池である。

【0035】

このように、先に述べた酸素還元反応に対する優れた電極特性を有する本発明のカソードを備えることにより、高い電池出力を有する固体高分子型燃料電池を構成することが可能となる。また、先に述べたように、本発明のカソードはフラッディングの発生を十分に防止することができるとともに耐久性に優れているので、これを備える本発明の固体高分子型燃料電池は高い電池出力を長期にわたり安定して得ることが可能となる。

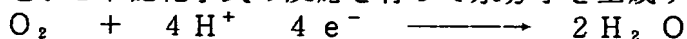
【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のカソード及びこれを備えた固体高分子型燃料電池の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0037】

図1に、従来のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。図1(a)は、反応開始時または出力が低い時であり、酸素をあまり必要としないので触媒近傍には酸素の供給が通常の拡散によって保たれている。つまり、触媒近くに拡散して来た酸素分子は、プロトンと電子と下記化学式の反応を行って水分子を生成する。



【0038】

図1 (b) は、出力が大きくなった時であり、大量の酸素を消費する。その為触媒近傍での酸素分圧は極端に低下する。反応を行うには次の酸素が拡散してくるのを待つしかなく、発電特性の低下を招いている。

【0039】

図2に、本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。触媒が担持された導電性カーボンの近傍に、酸素吸着材料であるテトラフェニルボルフィリナトコバルト (I I) -ベンジルイミダゾール (C o P T T / B I m) が存在している (図2では、同じ導電性カーボン上に担持されている)。C o P T T / B I mを経路として酸素分子が効率良く拡散されてくるため、高出力時でも触媒上で酸素が不足することがない。

【0040】

電極反応は三相界面と呼ばれる反応ガス、触媒、電解質が会合するサイトにて進行する。三相界面への酸素の供給が一つの重要なトピックとしてある。電池の出力を高くした場合、反応に大量の酸素が必要となり、触媒近傍に酸素がなければ発電特性は急激に低下する。従来の技術では高濃度の酸素を供給するという形式であるが、図1に示すように、実際の反応は三相界面 (触媒近傍) で行われるので、ここに酸素が供給されていなければその能力を十二分に発揮させることができない。特に、出力をあげた場合、触媒表面での酸素消費量は上昇するが、外部から触媒表面に至る酸素の拡散速度は殆ど変化することがない。その為、ある一定以上の触媒表面での酸素の消費速度が、触媒表面への酸素の供給速度を上回った場合、触媒近傍付近の酸素欠により発電特性は低下する。これに対して、図2に示すように、本発明では、触媒表面への酸素の供給速度を高めることによって、触媒近傍付近の酸素欠による発電特性の低下を防止している。

【0041】

本発明の固体高分子型燃料電池のカソードは、触媒層を備えるが、触媒層と、該触媒層に隣接して配置されるガス拡散層とからなることが好ましい。ガス拡散層の構成材料としては、例えば、電子伝導性を有する多孔質体 (例えば、カーボクロスやカーボンペーパー) が使用される。

【0042】

カソードの触媒層には、酸素吸着材料が存在しており、カソードにおける酸素還元反応に対する過電圧を低減させることによるカソードの電極反応速度の向上が図られている。

【0043】

ここで、水、アルコール等の水性溶媒に対して実質的に不溶とするという観点から、酸素吸着材料の重量平均分子量は、1000~3000000であることが好ましく、20000~1000000であることがより好ましい。酸素吸着材料の重量平均分子量が1000未満であると、長期の発電において電極から脱落する可能性がある。一方、酸素吸着材料の重量平均分子量が3000000を超えると、溶媒に溶解しにくくなり、電極作製の際に作製法が限られてしまう。

【0044】

また、触媒層に含まれている、酸素吸着材料の含有率は触媒担持導電体と高分子電解質との含量に対して0.01~30質量%であることが好ましく、0.01~20質量%であることがより好ましい。ここで、酸素吸着材料の含有率が0.01質量%未満であると、酸素還元反応に対する酸素過電圧を十分に低減することが困難となる傾向が大きくなる。一方、酸素吸着材料の含有率が30質量%を超えると触媒層中に含有される含フッ素イオン交換樹脂の含有率が相対的に低下し、その結果、触媒層中で有効に機能する反応サイトが減少するため高い電極特性を得ることが困難となる。

【0045】

本発明のカソードの触媒担持導電体に含まれる触媒は特に限定されるものではないが、白金又は白金合金が好ましい。更に、触媒担持導電体中に含有される触媒は、電気伝導性の担体に担持されていることが好ましい。この担体は特に限定されないが、比表面積が200m²/g以上のカーボン材料が好ましい。例えば、カーボンプラックや活性炭などが好ましく使用される。

【0046】

また、本発明の触媒層に含有される高分子電解質としては、含フッ素イオン交換樹脂が好ましく、特に、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体であることが好ましい。スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体は、カソード内において長期間化学的に安定でかつ速やかなプロトン伝導を可能にする。

【0047】

また、本発明の触媒層に含有される高分子電解質の A_R は、 $0.3 \sim 1.5 \text{ meq. / g}$ であることが好ましい。高分子電解質の A_R が 0.3 meq. / g 未満となると、反応サイトが著しく減少するため十分な電池出力を得ることが困難になる傾向がある。一方、高分子電解質の A_R が 1.5 meq. / g を超えると、高分子電解質のイオン交換基の密度が増大し、触媒層におけるガス拡散性或いは排水性が低下してフラッディングが発生し易くなる。触媒層に含有されている高分子電解質の A_R は、上記と同様の観点から、 $0.5 \sim 1.5 \text{ meq. / g}$ であることがより好ましい。

【0048】

また、本発明のカソードの触媒層の層厚は、通常ガス拡散電極と同等であればよく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0049】

本発明には、更に触媒層が、表面が高酸素選択性ポリマーで修飾された導電体を含んでいたり、触媒担持導電体の表面が高酸素選択性ポリマーで修飾されている態様も含まれる。このように、高酸素選択性ポリマーを存在させることによって、カソードにおける酸素還元反応に対する過電圧を低減させることによるカソードの電極反応速度の向上が図られている。

【0050】

ここで、上記酸素吸着体と同様に、水、アルコール等の水性溶媒に対して実質的に不溶とするという観点から、高酸素選択性ポリマーの重量平均分子量は、 $1000 \sim 300000$ であることが好ましく、 $20000 \sim 1000000$ であることがより好ましい。高酸素選択性ポリマーの重量平均分子量が 1000 未満であると、長期の発電において電極から脱落する可能性がある。一方、高酸素選択性ポリマーの重量平均分子量が 300000 を超えると、溶媒に溶解しにくくなり、電極作製の際に作製法が限られてしまう。

【0051】

高酸素選択性ポリマーの具体例としては、メタクリル酸-3-[トリス(トリメチルシリルオキシ)シリル]プロピルや、熱硬化性シリコンが好ましく挙げられる。

【0052】

固体高分子型燃料電池においては、通常、アノードの水素酸化反応の過電圧に比較してカソードの酸素還元反応の過電圧が非常に大きいので、上記のようにカソードの触媒層内の反応サイト近傍の酸素濃度を増加させて当該反応サイトを有効に利用し、カソードの電極特性を向上させることは、電池の出力特性を向上させる上で効果的である。一方、アノードの構成は特に限定されず、例えば、公知のガス拡散電極の構成を有してよい。

【0053】

また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態で良好なイオン伝導性を示すイオン交換膜であれば特に限定されない。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、ポリサルホン樹脂、ホスホン酸基又はカルボン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体等を用いることができる。中でも、スルホン酸型パーフルオロカーボン重合体が好ましい。そして、この高分子電解質膜は、触媒層に含まれる含フッ素イオン交換樹脂と同じ樹脂からなっているてもよく、異なる樹脂からなっているてもよい。

【0054】

本発明のカソードの触媒層は、予め、導電体に触媒と酸素吸着材料を担持させたものと高分子電解質を溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。

または、触媒担持導電体と、高分子電解質と、酸素吸着材料とが、溶媒又は分散媒に溶解又は分散した塗工液を用いて作製することができる。ここで用いる溶媒又は分散媒としては、例えばアルコール、含フッ素アルコール、含フッ素エーテル等が使用できる。そして、塗工液をイオン交換膜又はガス拡散層となるカーボクロス等に塗工することにより触媒層が形成される。また、別途用意した基材に上記塗工液を塗工して塗工層を形成し、これをイオン交換膜上に転写することによってもイオン交換膜上に触媒層が形成できる。

【0055】

ここで、触媒層をガス拡散層上に形成した場合には、触媒層とイオン交換膜とを接着法やホットプレス法等により接合することが好ましい。また、イオン交換膜上に触媒層を形成した場合には、触媒層のみでカソードを構成してもよいが、更に触媒層に隣接してガス拡散層を配置し、カソードとしてもよい。

【0056】

カソードの外側には、通常ガスの流路が形成されたセパレータが配置され、当該流路にアノードには水素を含むガス、カソードには酸素を含むガスが供給されて固体高分子型燃料電池が構成される。

【0057】

【実施例】

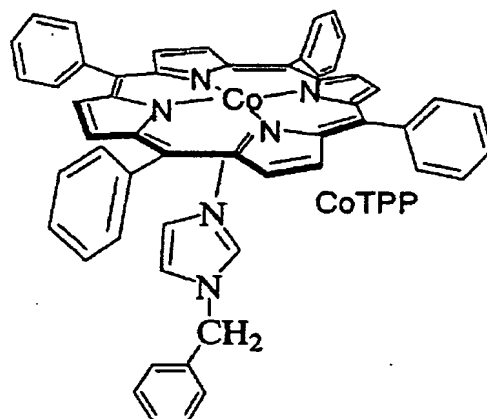
以下、実施例及び比較例を挙げて本発明のカソード及び固体高分子型燃料電池について詳しく説明する。

【0058】

通常、カソードにはPt/C触媒を電極触媒として用いる（比較例）。今回はこれに酸素選択吸着材として選択性の高いCo-PTT錯体（コバルト（II）-5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリンとN-ベンジルイミダゾールの混合物：下記化学式）を修飾して実験を行った（実施例）。

【0059】

【化1】



【0060】

コバルト（II）-5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン0.78mgとN-ベンジルイミダゾール0.65mgとをテトラヒドロフラン0.134gに溶解し、電極触媒Pt/C 1.74mgを加え、30分間攪拌した。得られた分散液を回転ディスク上に滴下し、5wt% Nafion溶液（商標名、Aldrich社）で被覆して、0.1M HClO₄溶液中でAr、空気またはO₂をバブリングさせて評価した。

【0061】

【結果及び考察】

表1に、各種ガスを0.1M HClO₄溶液中でバブリングをし、その際に得られた各

触媒の開回路電圧を示す。

【0062】

【表1】

	アルゴン	空気	純酸素
Pt/C触媒	0.55	0.67	0.69
Pt/C触媒とCoPTT/BI m	0.58	0.69	0.75

(単位: V)

10

【0063】

表1の結果より、Pt/C触媒よりもPt/C触媒とCoPTT/BI mを併用して担持させた方が、より高い開回路電圧が得られた。開回路電圧は一般に酸素分圧が高いほどより高い数値を示す。このことからCoPTT/BI mに吸着した酸素の影響により電極近傍の酸素分圧が高まっていることが予想される。

【0064】

次に、酸素をバブリングし、酸素の還元活性について評価した。図3に、得られたTafel Plotを示す。図3は各電位での交換電流密度を示しており、多く流れるほど（グラフの右側にあるほど）高い酸素還元活性を示す。図よりCoPTT/BI mを修飾した触媒の方がより多くの電流値が得られており、酸素の還元活性に優れていることが示された。 20

【0065】

以上の結果から類推するとCoPTT/BI mはPt近傍に存在しており、酸素を吸着しているだけでなく、従来の、酸素はPtに直接吸着して反応する経路（1）に加え、酸素は一旦CoPTT/BI mに吸着してPtに移動して反応する経路（2）が存在し、かつCoPTT/BI mに吸着した酸素はより還元されやすい状態になっていることが考えられる。

【0066】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、燃料電池用カソードの触媒層に酸素吸着体が存在していることにより、電極近傍に於ける高い酸素濃度を実現し、より高い発電性能を得ることができた。 30

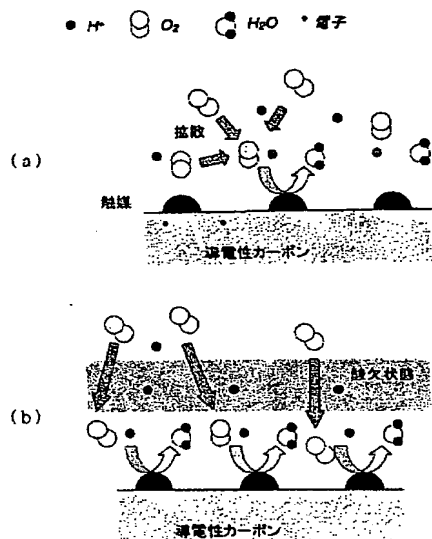
【図面の簡単な説明】

【図1】従来のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。図1（a）は、反応開始時または出力が低い時であり、図1（b）は、出力が大きくなった時である。

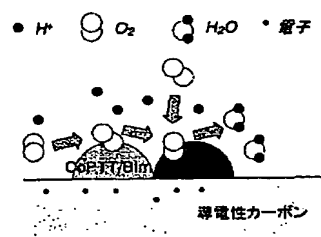
【図2】本発明のカソードでの触媒電極反応の概念図を示す。

【図3】実施例と比較例の各電位での交換電流密度を示す。

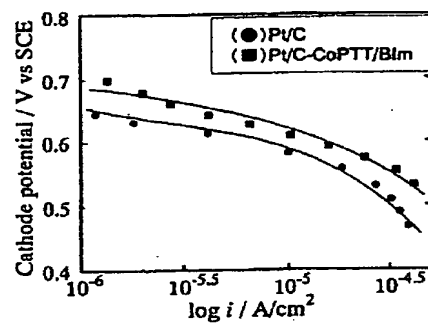
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 西出 宏之

東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科内

(72)発明者 小柳津 研一

東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科内

(72)発明者 申屠 寶卿

東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学部応用化学科内

F ターム(参考) SH018 AA06 AS03 EE03 EE17

SH026 AA06